

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)

[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 12 OCT 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 P-35314	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/04711	国際出願日 (日.月.年) 13.07.00	優先日 (日.月.年) 14.07.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ D01F4/00, A41G3/00, 5/00		
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。

(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)

この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I ☒ 国際予備審査報告の基礎

II ☐ 優先権

III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成

IV ☐ 発明の単一性の欠如

V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

VI ☐ ある種の引用文献

VII ☐ 国際出願の不備

VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 17.01.01	国際予備審査報告を作成した日 25.09.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子	4S 8416
電話番号 03-3581-1101 内線 3473		

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	5, 6	有
	請求の範囲	1-4	無
進歩性(IS)	請求の範囲	5, 6	有
	請求の範囲	1-4	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-6	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1-4は国際調査報告で引用した下記文献1, 2により新規性を有さない。
文献1, 2には、コラーゲンと熱可塑性樹脂とを配合して繊維とすることが記載されている。

(文献1) JP, 7-97718, A (三菱レイヨン株式会社), 11. 4月. 1995 (11. 04, 95), 特許請求の範囲(ファミリーなし)

(文献2) JP, 43-12633, B (日本皮革株式会社), 28. 5月. 1968 (28. 05. 68), 特許請求の範囲(ファミリーなし)

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P-35314	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/04711	International filing date (day/month/year) 13 July 2000 (13.07.00)	Priority date (day/month/year) 14 July 1999 (14.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D01F 4/00, A41G 3/00, 5/00		
Applicant KANEKA CORPORATION		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 17 January 2001 (17.01.01)	Date of completion of this report 25 September 2001 (25.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

international application No.

PCT/JP00/04711

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/04711

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	5, 6	YES
	Claims	1-4	NO
Inventive step (IS)	Claims	5, 6	YES
	Claims	1-4	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-6	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claims 1 to 4 are not novel in the light of Documents 1 and 2 cited in the international search report.

Documents 1 and 2 disclose the obtaining of fibers by mixing collagen and a thermoplastic resin.

Document 1: JP, 7-97718, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 11 April 1995 (11.04.95), claims (Family: none)

Document 2: JP, 43-12633, B (Nippon Hikaku K.K.), 28 May 1968 (28.05.68), claims (Family: none)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 14 March 2001 (14.03.01)	
International application No. PCT/JP00/04711	Applicant's or agent's file reference P-35314
International filing date (day/month/year) 13 July 2000 (13.07.00)	Priority date (day/month/year) 14 July 1999 (14.07.99)
Applicant UEDA, Masahiro et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 17 January 2001 (17.01.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Henrik Nyberg Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 1 月 25 日 (25.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/06045 A1

(51) 国際特許分類: D01F 4/00, A41G 3/00, 5/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04711

(22) 国際出願日: 2000 年 7 月 13 日 (13.07.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/200294 1999 年 7 月 14 日 (14.07.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上田正博 (UEDA, Masahiro) [JP/JP]; 〒670-0081 兵庫県姫路市田寺東一丁目3番28号 Hyogo (JP). 牧原義博 (MAKIHARA,

Yoshihiro) [JP/JP]; 〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63 Hyogo (JP). 植田貴志 (UEDA, Takashi) [JP/JP]; 〒661-0975 兵庫県尼崎市下坂部四丁目2番27号 Hyogo (JP). 松村邦彦 (MATSUMURA, Kunihiro) [JP/JP]; 〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町六丁目31番17号 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, ID, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: REGENERATED COLLAGEN FIBER WITH EXCELLENT HEAT RESISTANCE

(54) 発明の名称: 耐熱性に優れた再生コラーゲン繊維

(57) Abstract: A regenerated collagen fiber which comprises 100 parts by weight of collagen and 1 to 100 parts by weight of a thermoplastic resin and has such excellent heat resistance that it is less apt to be thermally damaged even in styling with a hair iron or dryer. The thermoplastic resin is one obtained by polymerizing at least one member selected from the group consisting of alkyl acrylate monomers, alkyl methacrylate monomers, acrylic acid, methacrylic acid, vinyl cyanide monomers, aromatic vinyl monomers, and halogenated vinyl monomers.

(57) 要約:

コラーゲン 100 重量部に対して熱可塑性樹脂を 1 ~ 100 重量部配合してなるヘアアイロンやドライヤーを用いたスタイリング時にも熱損傷を受けにくい耐熱性に優れた再生コラーゲン繊維であり、前記熱可塑性樹脂がアクリル酸アルキルエステル系単量体、メタクリル酸アルキルエステル系単量体、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルシアン系単量体、芳香族ビニル系単量体及びハロゲン化ビニル系単量体よりなる群から選択される少なくとも 1 種から重合されてなるものにより達成される。

WO 01/06045 A1

明 細 書

耐熱性に優れた再生コラーゲン繊維

5 技術分野

本発明は、耐熱性に優れた再生コラーゲン繊維に関する。更に詳しくは、頭髮用や毛皮用、手捲糸、等に好適に使用できる耐熱性に優れた再生コラーゲン繊維に関する。

10 背景技術

再生コラーゲン繊維は、蛋白繊維の中では絹と同様に高強度を発現することから、従来から様々な分野に応用されている。特に、再生コラーゲン繊維は、コラーゲン由来の特徴的な分子構造を保持した蛋白繊維であることから、天然の蛋白繊維でありきわめて複雑な微細構造を有している人毛と風合い・光沢・触感が近似している。そのため、頭髮や、毛皮用などの獣毛調繊維に用いる試みがなされている（例えば、特開平10-168628号、特開平10-168629号等）。

再生コラーゲン繊維は、一般に動物の皮や骨を原料としており、これをアルカリ又は酵素処理して水に可溶なコラーゲンとした後、無機塩水溶液などに押し出し紡糸して製造される。ただし、こうして得られる再生コラーゲン繊維はそのままでは水に溶解するため、耐水性を付与するために何らかの処理が施される。再生コラーゲン繊維を不溶化する方法としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなどのアルデヒド化合物で処理する方法、各種クロム塩、アルミニウム塩、ジルコニウム塩などの金属塩で処理する方法、エポキシ化合物などで処理する方法、さらにはこれらの方法を組み合わせて処理する方法も知られている（例えば、特開平6-173161号等）。

しかしながら、これらの方法で作成した糸はコラーゲンを原料としていることもあり、ケラチンを主成分とする頭髮や獣毛にくらべて耐熱性が低く、ヘアアイロンやドライヤーを用いたスタイリング時に熱損傷（長さの収縮、毛先の縮れや

硬化)を受けやすく美容特性上、満足できるものではなかった。(ここで述べるスタイリングとは、美容院や家庭などで熱によって毛髪に任意の形状を付与することである。)

5 本発明の目的は、ヘアアイロンやドライヤーを用いたスタイリング時にも熱損傷を受けにくい耐熱性に優れた再生コラーゲン繊維を提供することにある。

発明の開示

上記のような現状に鑑み、本発明者等は鋭意検討を重ねた結果、熱可塑性樹脂をコラーゲン100重量部に対して1~100重量部配合させることにより、耐
10 熱性に優れた再生コラーゲン繊維となることを見いだした。

すなわち本発明は、コラーゲン100重量部に対して熱可塑性樹脂を1~100重量部含有する再生コラーゲン繊維であり、前記熱可塑性樹脂がアクリル酸アルキルエステル系単量体、メタクリル酸アルキルエステル系単量体、アクリル酸、
15 メタクリル酸、ビニルシアン系単量体、芳香族ビニル系単量体及びハロゲン化ビニル系単量体よりなる群から選択される少なくとも1種から重合されてなるものであるのが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明に用いるコラーゲンの原料は、床皮の部分を用いるのが好ましい。床皮
20 は、例えば牛などの動物から得られるフレッシュな床皮や塩漬けした生皮より得られる。これら床皮などは、大部分が不溶性コラーゲン繊維からなるが、通常網状に付着している肉質部分を除去したり、腐敗・変質防止のために用いた塩分を除去した後用いられる。

この不溶性コラーゲン繊維には、グリセライド、リン脂質、遊離脂肪酸などの
25 脂質、糖タンパク質、アルブミン等のコラーゲン以外のタンパク質など、不純物が存在している。これらの不純物は、繊維化するにあたって紡糸安定性、光沢や強伸度などの品質、臭気などに多大な影響を及ぼすため、例えば石灰漬けにして不溶性コラーゲン繊維中の脂肪分を加水分解し、コラーゲン繊維を解きほぐした後、酸・アルカリ処理、酵素処理、溶剤処理等のような従来より一般に行われて

いる皮革処理を施し、予めこれらの不純物を除去しておくことが好ましい。

前記のような処理の施された不溶性コラーゲンは、架橋しているペプチド部を切断するために可溶化処理が施される。かかる可溶化処理の方法としては、一般に採用されている公知のアルカリ可溶化法や酵素可溶化法等を適用することができる。

前記のアルカリ可溶化法を適用する場合には、例えば塩酸などの酸で中和することが好ましい。尚、従来より知られているアルカリ可溶化法の改善された方法として、特公昭46-15033号公報に記載された方法を用いても良い。

前記の酵素可溶化法は、分子量が均一な再生コラーゲンを得ることができると
10 いう利点を有するものであり、本発明において好適に採用しうる方法である。かかる酵素可溶化法としては、例えば特公昭43-25829号公報や特公昭43-27513号公報等に記載された方法を採用することができる。尚、本発明においては、前述のアルカリ可溶化法および酵素可溶化法を併用しても良い。

このように可溶化処理を施したコラーゲンにpHの調整、塩析、水洗や溶剤処理などの操作をさらに施した場合には、品質などの優れた再生コラーゲンを得ることが可能なため、これらの処理を施すことが好ましい。

次に、得られた可溶化コラーゲン皮片は、例えば、1～15重量%、好ましくは、2～10重量%程度の所定濃度の原液になるように塩酸、酢酸、乳酸などの酸でpH2～4.5に調整した酸性溶液を用いて溶解され、コラーゲン水溶液と
20 なる。

本発明では、塩酸、酢酸、乳酸などの酸を添加する前の可溶化コラーゲン皮片もしくは酸を添加後のコラーゲン水溶液のどちらかに熱可塑性樹脂をコラーゲン100重量部に対して1～100重量部を配合する。

配合する熱可塑性樹脂は、好ましくは3～80重量部、さらに好ましくは5～
25 50重量部であり、配合量が1重量部未満の場合には耐熱性向上の効果が不十分となる傾向にあり、100重量部を越える場合には耐熱性は向上するが繊維が脆くなり易く、取り扱いが困難となる傾向にある。

熱可塑性樹脂を配合することにより耐熱性が向上する機構は定かではないが、再生コラーゲン繊維内部に存在する熱可塑性樹脂粒子が繊維内部でなんらかの構

造を形成し、これがヘアアイロン等による加熱時のコラーゲン分子の収縮等の変形を阻害しているのではないかと推定している。

ここで配合する熱可塑性樹脂としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル系単量体（アルキルの炭素数は、好ましくは1～12、さらに好ましくは1～6）；メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル系単量体（アルキルの炭素数は、好ましくは1～6、さらに好ましくは1～4）；アクリル酸、メタクリル酸；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのビニルシアン系単量体；スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体；塩化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル系単量体などの単量体を単独、もしくは2種以上を重合した樹脂が好ましく用いられる。さらには、ジビニルベンゼン、モノエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの架橋剤が単独、または2種以上が含まれるものであってもよい。

中でも、配合される樹脂の単量体としては、アクリル酸アルキルエステル系単量体、メタクリル酸アルキルエステル系単量体、芳香族ビニル系単量体が好ましく、中でも、アクリル酸アルキルエステル系単量体とメタクリル酸アルキルエステル単量体、アクリル酸アルキルエステル単量体と芳香族ビニル系単量体の組み合わせが好ましい。特に、メチルメタクリレートとブチルアクリレート、スチレンとブチルアクリレートの組み合わせが好ましく挙げられる。

また、この熱可塑性樹脂のガラス転移温度は、0℃以上120℃以下、好ましくは30℃以上100℃以下、さらに好ましくは30℃以上80℃以下であり、ここで言うガラス転移温度は、JISK7121に記載の方法に基づいて昇温速度10℃/分で測定したピークの間ガラス転移温度である。ガラス転移温度が0℃未満の場合には、熱可塑性樹脂を配合した際にこれらが凝集しやすく大きな塊となり、これを含む再生コラーゲン繊維の強度が低下する傾向にある。一方、ガラス転移温度が120℃以上の場合には、熱可塑性樹脂を配合することによる耐熱性向上の効果が弱まる傾向にある。

さらに、この熱可塑性樹脂粒子の粒子径は、5 μ m以下であることが好ましく、

より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ を越えると繊維が脆くなりやすい傾向にある。この熱可塑性樹脂粒子としては、ミル等で粉碎した粉末や乳化・懸濁重合により作成したラテックス粒子等を用いることができる。中でも、乳化重合により重合したラテックス粒子は、
5 粒子径が均一であり、水中での安定性も良好であるために取り扱いやすく、好ましく用いることができる。

熱可塑性樹脂粒子を可溶化コラーゲン皮片に配合する場合には、熱可塑性樹脂粒子を配合した後、さらに酸を添加し、その後ニーダー等を用いて2時間以上、好ましくは5時間以上十分に攪拌して該粒子が均一に分散したコラーゲン水溶液
10 を作製する。また、コラーゲン水溶液に熱可塑性樹脂を配合する場合にもニーダー等を用いて1時間以上十分に攪拌してコラーゲン水溶液中へ熱可塑性樹脂粒子を均一に分散させる。これらの操作は、通常 25°C 以下で行うことが望ましい。かかる温度が 25°C よりも高い場合、コラーゲン水溶液が変性し、安定した繊維の製造が困難となる場合がある。さらに、ガラス転移温度が 25°C よりも低い熱
15 可塑性樹脂を添加する場合には、これらが凝集しないように添加樹脂のガラス転移温度以下の温度で処理を行うことが望ましい。

尚、このようにして得られたコラーゲン水溶液は必要に応じて減圧攪拌下で脱泡を施したり、大きいごみを除去するために濾過を行ってもよい。

また、さらに必要に応じて、得られる可溶化コラーゲン水溶液には、例えば機械的強度の向上、耐水・耐熱性の向上、光沢性の改良、紡糸性の改良、着色の防
20 止、防腐などを目的として安定剤、水溶性高分子化合物などの添加剤が適量配合されてもよい。

次に前記可溶化コラーゲン水溶液を、例えば紡糸ノズルやスリットを通して吐出し、無機塩水溶液に浸漬することにより再生コラーゲン繊維が形成される。前
25 記無機塩水溶液としては、例えば硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの水溶性無機塩の水溶液が用いられ、通常該無機塩の濃度は $10\sim 40$ 重量％に調整される。

前記無機塩水溶液のpHは、例えばホウ酸ナトリウムや酢酸ナトリウムなどの金属塩や塩酸、酢酸、水酸化ナトリウムなどを配合することにより、通常 $2\sim 1$

3、好ましくは4～12となるように調整されるのが望ましい。かかるpHは2未満である場合および13を越える場合、コラーゲンのペプチド結合が加水分解を受けやすくなり、目的とする繊維が得られにくくなる傾向がある。また無機塩水溶液の温度は特に限定しないが、通常35℃以下であることが望ましい。かかる温度が35℃より高い場合、可溶性コラーゲンが変性したり、紡糸した繊維の強度が低下し、安定した糸の製造が困難となる。尚、前記温度の下限は特に限定はなく、通常無機塩の溶解度に応じて適宜調整されればよい。

次に、これらの繊維は、通常、耐水性改良のため架橋剤で処理を施す。架橋剤での処理法としては、たとえば架橋剤を前記無機塩水溶液にあらかじめ添加しておき、紡糸と同時に耐水化処理を施す方法、紡糸された再生コラーゲン繊維に架橋剤による処理を施す方法などがあげられる。

また、前記架橋剤としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、メチルグリオキサール、アクロレイン、クロトンアルデヒドなどのモノアルデヒド類；グリオキサール、マロンジアルデヒド、スクシンジアルデヒド、グルタルアルデヒド、ジアルデヒドデンプンなどのジアルデヒド類；酸化エチレン、酸化プロピレンなどの酸化アルキル；エピクロロヒドリンなどの酸化ハロゲン化アルキル；脂肪族アルコール、グリコールやポリオールグリシジルエーテル、モノカルボン酸、ジカルボン酸やポリカルボン酸のグリシジルエステルなどのエポキシ化合物；尿素、メラニン、アクリルアミド、アクリル酸アミド、及びそれらの重合体より誘導されたN-メチロール化合物；ポリオールやポリカルボン酸にイソシアネートを導入し亜硫酸水素ナトリウムを付加してなる水溶性ポリウレタン；モノクロロトリアジンやジクロロトリアジンなどのトリアジン誘導体；オキシエチルスルホンの硫酸エステルまたはビニルスルホンの誘導体；トリクロロピリジンの誘導体；ジクロロキノキサリンの誘導体；N-メチロール誘導体；イソシアネート化合物；フェノール誘導体；タンニンに代表される水酸基を有する芳香族類；アルミニウム、クロム、チタン、ジルコニウムなどで代表される金属の陽イオンと、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオンに代表されるハロゲンイオン、水酸イオンなどの陰イオンとを組み合わせた金属塩などの無機架橋剤などが挙げられるが、本発明はこれらの架橋剤のみに限定されるものではなく、再生コラー

ゲン繊維の熱水収縮率、吸水率や水中での膨潤度を低下させ、また再生コラーゲン繊維を水に対して不溶にしうるものであれば、他のものを用いることができる。尚、有機架橋剤が非水溶性であればエマルジョンまたはサスペンションとして用いることも可能である。これらの架橋剤は、通常1種または2種以上を組み合わせ

5 せて用いられる。

これら架橋剤の中では、金属塩が特にすぐれた耐熱性を再生コラーゲン繊維に発現させるものであり、中でもアルミニウム塩を用いると、熱可塑性樹脂添加の効果が顕著であるため、本発明においては好適に使用しうるものである。

さらに、本発明においては、必要により、再生コラーゲン繊維に水洗、オイリ

10 ング、乾燥を施すことができる。

乾燥は、通常、熱風対流式乾燥機において行うが、再生コラーゲン繊維は乾燥時に収縮しやすく、また、弛んだ状態で乾燥を行うと、繊維に縮れたような形態が付与され、一度付与された形態を修正することは極めて困難である。このため、本発明においては、繊維を緊張させた状態でこの両端を固定するか、もしくは

15 繊維が切れずにかつ乾燥後の糸の収縮率が30%以下、好ましくは20%以下、さらに好ましくは10%以下になるように繊維の両端に荷重を加えた緊張状態で乾燥を実施する。乾燥時の糸の収縮率が30%を越える場合には、繊維の表面に微妙な凹凸が発生して触感へ悪影響を及ぼす傾向にある。また、乾燥機内部の雰囲気温度は、特に制限しないが、添加した熱可塑性樹脂のガラス転移温度以上

20 すると耐熱性向上の効果が一段と向上して好ましい。これは、添加した熱可塑性樹脂粒子同士が融着することにより、再生コラーゲン繊維の内部に連続した構造体が形成され、これが耐熱性改良に良好な効果を発現するのではないかと推定される。さらに、乾燥機内部の雰囲気温度については、高くなりすぎると繊維が変色したり変性する恐れがあるため、100℃以下、さらに好ましくは90℃以下

25 とするのが好ましい。また、乾燥時間に関しては、繊維が完全に乾燥する時間以上であり、繊維の変色が激しくならない時間以内とするのが好ましい。

水洗を施すのは、塩による油剤の析出を防止したり、乾燥機内で乾燥時に再生コラーゲン繊維から塩が析出し、かかる塩によって再生コラーゲン繊維に切れが発生したり、生成した塩が乾燥機内で飛散し、乾燥機内の熱交換器に付着して伝

熱係数が低下するのを防ぐためである。また、オイリングを施した場合には乾燥時における繊維の膠着防止や表面性の改善に効果がある。

こうして得られた熱可塑性樹脂を含有する再生コラーゲン繊維は、耐熱性に優れ、天然蛋白繊維の持つ風合いを保ちながらヘアアイロンやドライヤーを用いたスタイリングが可能となるため、人毛、獣毛の代替および改良品としてより好適に使用することができる。

次に本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

尚、本発明においては、再生コラーゲン繊維の耐熱性は、ヘアアイロン時の繊維の収縮率と繊維先端のダメージを測定し、これを繊維の耐熱性の代表例とした。また、単繊維の繊維度は d （デニール）と $d\text{ tex}$ （デシテックス）とを併記する。

実施例で用いた熱可塑性樹脂のガラス転移温度、粒子径、および実施例で作製した再生コラーゲン繊維のヘアアイロン時の耐熱性の測定法は次の方法によった。

（１）熱可塑性樹脂粒子のガラス転移温度

乳化重合によって得られた熱可塑性樹脂ラテックスを 25°C で48時間乾燥した後、さらに 25°C の真空乾燥機内で24時間保持して水分を完全に除去した粉体を得、JISK7121記載の方法に基づき、粉体約10mgを取り出し、示差走査熱量計（セイコー電子工業（株）製、DSC-220C）を用いて、初期温度 -50°C 、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定したピークの中間点ガラス転移温度を読み取った。

（２）熱可塑性樹脂粒子の粒子径

乳化重合によって得られた熱可塑性樹脂ラテックスを 25°C で48時間乾燥して粉体を得、この粉体を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製、S-800）を用いて観察を行い、粒子径を測定した。

（３）ヘアアイロン時の耐熱性

温度 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm 2\%$ の雰囲気中で以下の操作を行った。

繊維をよく開繊した後、総繊維度20,000d（22,200d tex）、長さ250mmの束にする。これに各種温度に調整したヘアアイロン（Perming Iron、八光工業（株）製）を軽くあて、上面、下面1回ずつ素早く（2秒間/スラ

イド1回)スライドさせて繊維表面の水分を蒸発させた後、アイロンで繊維束を挟み、束の根元から先へと5秒間かけてスライドさせる。この操作の後に繊維束の収縮率、および繊維先端の縮れ状態を調べた。収縮率は、アイロン処理前の繊維束の長さをL、アイロン処理後の繊維束の長さをL₀(アイロン処理時に繊維束にうねりが生じた場合はこれを伸ばした時の長さを測定する)とし、次の式[1]から求めた。

$$\text{収縮率} = [(L - L_0) / L] \times 100 \quad [1]$$

ヘアアイロン耐熱性は、ヘアアイロン処理時の収縮率が5%以下であり、さらに繊維の縮れが発生しないアイロンの最高温度をヘアアイロン耐熱温度として記載した。また、ヘアアイロン温度は、10℃刻みとして設定し、各温度の測定毎に繊維束はヘアアイロンをあてていない新しい繊維束へと変更して測定を行った。

(実施例1)

スチレン60重量部、ブチルアクリレート40重量部、界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム1重量部を用いて乳化重合を行い、ガラス転移温度41℃、粒子径0.1μmの樹脂粒子からなる、固形分含量20重量%のラテックスを得た。さらに、牛の床皮を原料とし、アルカリで可溶化した皮片1200g(コラーゲン分180g)に、上記ラテックス45g(樹脂は9g)を混合した。さらに、乳酸水溶液と水を一定量添加してニーダー((株)入江商会製PNV-5型。以下同じ。)で6時間攪拌し、pH3.5、固形分濃度(コラーゲンと熱可塑性樹脂からなる)が7.5重量%に調整された原液を作製した。その後、減圧下で攪拌脱泡処理((株)ダルトン製8DMV型攪拌脱泡機による。以下同じ。)を1時間実施した後、ピストン式紡糸原液タンクに移送し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行った。かかる原液をピストンで押し出した後、ギアポンプ定量送液し、孔径10μmの焼結フィルターで濾過後、孔径0.30mm、孔長0.5mm、孔数300の紡糸ノズルを通し、ホウ酸および水酸化ナトリウムでpH11に調整した硫酸ナトリウム20重量%を含有してなる25℃の凝固浴へ紡出速度5m/分で吐出した。

次いで、得られた再生コラーゲン繊維を、エピクロロヒドリン1.7重量%、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール0.09重量%、サリ

チル酸 0.009 重量%、および、硫酸ナトリウム 13 重量%を含有した水溶液 16.5 kg に 25℃で 24 時間浸漬した。

1 時間流水水洗後、塩基性塩化アルミニウム（日本精化（株）製 ヘルコタン AC-P。以下同じ。）6 重量%および塩化ナトリウム 5 重量%を含有した水溶液 16.5 kg に 30℃で 12 時間浸漬した。その後、得られた繊維を 2 時間流水水洗した。

次いで、アミノ変性シリコーンのエマルジョンおよびプルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満たした浴槽に浸漬して油剤を付着させた後、60℃に設定した熱風対流式乾燥機（タバイエスベック（株）製 PV-221 を使用。以下同じ。）内部で繊維束の一方の端を固定し、他方の端に 1 d（1.1 d tex）あたり 0.04 g の荷重を加えて緊張状態で乾燥させた。次にヘアアイロン耐熱性を測定した結果、ヘアアイロン耐熱温度は、160℃であった。

（実施例 2）

実施例 1 において添加するラテックス量を 90 g（樹脂は 18 g）に変えた以外は実施例 1 と同様の方法にて実施した。次にヘアアイロン耐熱性を測定した結果、ヘアアイロン耐熱温度は、170℃であった。

（実施例 3）

実施例 1 において添加するラテックス量を 270 g（樹脂は 54 g）に変えた以外は実施例 1 と同様の方法にて実施した。次にヘアアイロン耐熱性を測定した結果、ヘアアイロン耐熱温度は、180℃であった。

（実施例 4）

メチルメタアクリレート 80 重量部、ブチルアクリレート 20 重量部、界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム 1 重量部を用いて乳化重合を行い、ガラス転移温度 73℃、粒子径 0.1 μm の樹脂粒子からなる、固形分含量 20 重量%のラテックスを得た。

牛の床皮を原料とし、アルカリで可溶化した皮片 1200 g（コラーゲン分 180 g）に、上記ラテックス 90 g（樹脂は 18 g）を混合した。以下、熱風対流式乾燥機の設定温度を 85℃に変更した以外は実施例 1 と同様の方法にて実施した。次に、ヘアアイロン耐熱性を測定した結果、ヘアアイロン耐熱温度は、1

60℃であった。

(実施例5)

実施例4において添加するラテックス量を180g(樹脂は36g)に変えた以外は実施例4と同様の方法にて実施した。次にヘアアイロン耐熱性を測定した

5 結果、ヘアアイロン耐熱温度は、170℃であった。

(実施例6)

熱風対流式乾燥機の設定温度を60℃に変更した以外は実施例5と同様の方法にて実施した。次にヘアアイロン耐熱性を測定した結果、ヘアアイロン耐熱温度は、160℃であった。

10 (実施例7)

エピクロロヒドリンによる処理に変えて、硫酸ナトリウム15重量%およびホルムアルデヒド0.5重量%を含む25℃の水溶液(ホウ酸および水酸化ナトリウムでp.Hを9に調整)へ再生コラーゲン繊維を15分間浸漬して不溶化する処理を行った以外は実施例2と同様にして実験を行った。次にヘアアイロン耐熱性を

15 測定した結果、ヘアアイロン耐熱温度は、180℃であった。

(比較例1)

実施例1においてラテックスを混合しなかった以外は、実施例1と同様の方法にて実施した。次にヘアアイロン耐熱性を測定した結果、ヘアアイロン耐熱温度は、140℃と熱可塑性樹脂を添加した同じ架橋方法を用いたものに比べて低か

20 った。

(比較例2)

実施例1において添加するラテックス量を1350g(樹脂は270g)に変えた以外は実施例1と同様の方法にて実施した。得られた再生コラーゲン繊維は、脆く、乾燥時の糸切れが激しく、糸として取り出せなかった。

25 (比較例3)

実施例7においてラテックスを混合しなかった以外は、実施例7と同様の方法にて実施した。次にヘアアイロン耐熱性を測定した結果、ヘアアイロン耐熱温度は、160℃と熱可塑性樹脂を添加した同じ架橋方法を用いたものに比べて低かった。

実施例及び比較例のデータ等を表 1 に示した。

表 1

		配合した熱可塑性樹脂の				再生コラーゲン繊維の		
		組成 (重量部)	ガラス 転移温 度 (°C)	粒子径 (μm)	コラーゲン100 部に対する 配合量 (重量部)	架橋方法	乾燥 温度 (°C)	ヘアアイロ ン耐熱温度 (°C)
5 10	実 施 例	1 ST 60 BA 40	41	0.1	5	ECH/AL	60	160
		2 //	//	//	10	//	//	170
		3 //	//	//	30	//	//	180
		4 MMA 80 BA 20	73	//	10	//	85	160
		5 //	//	//	20	//	//	170
		6 //	//	//	20	//	60	160
		7 ST 60 BA 40	41	//	10	FA/AL	//	180
15	比 較 例	1 —	—	—	—	ECH/AL	//	140
		2 ST 60 BA 40	41	0.1	150	//	//	糸切れが激 しく測定不 可能
		3 —	—	—	—	FA/AL	//	160

添加樹脂の組成 ST : スチレン BA : ブチルアクリレート MMA : メチルメタクリレート

再生コラーゲン繊維の架橋方法 ECH : エピクロヒドリン FA : ฟอร์มアルデヒド

AL : 塩基性塩化アルミニウム

以上の結果より、熱可塑性樹脂を含有させることで、再生コラーゲン繊維の耐熱性が向上することがわかる。

産業上の利用可能性

本発明は、再生コラーゲン繊維の耐熱性を向上させる方法であり、これにより、例えばカツラやヘアピース、あるいはドールヘア等の頭飾製品に対し、人毛などの代替品として極めて優れたものとなる。

請 求 の 範 囲

1. コラーゲン 100 重量部に対して熱可塑性樹脂を 1～100 重量部含有する再生コラーゲン繊維。
- 5 2. 熱可塑性樹脂がアクリル酸アルキルエステル系単量体、メタクリル酸アルキルエステル系単量体、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルシアン系単量体、芳香族ビニル系単量体及びハロゲン化ビニル系単量体よりなる群から選択される少なくとも 1 種から重合されてなるものである請求の範囲第 1 項記載の再生コラーゲン繊維。
- 10 3. 熱可塑性樹脂のガラス転移温度が、0℃以上 120℃以下である請求の範囲第 1 項記載の再生コラーゲン繊維。
4. 熱可塑性樹脂のガラス転移温度が、30℃以上 100℃以下である請求の範囲第 1 項記載の再生コラーゲン繊維。
5. コラーゲン 100 重量部に対して熱可塑性樹脂を 1～100 重量部配合し、
15 100℃以下で乾燥することを特徴とする再生コラーゲン繊維の製造方法。
6. コラーゲン 100 重量部に対して熱可塑性樹脂を 1～100 重量部配合し、収縮率 30%以下となるように 100℃以下で乾燥することを特徴とする再生コラーゲン繊維の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D01F4/00, A41G3/00, 5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D01F4/00, A41G3/00, 5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-97718, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 11 April, 1995 (11.04.95), Claims (Family: none)	1-4
X	JP, 43-12633, B (Nippon Hikaku K.K.), 28 May, 1968 (28.05.68), Claims (Family: none)	1, 3, 4
A	JP, 5-106106 (Kurabo Ind. Ltd.), 27 April, 1993 (27.04.93), the whole document (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 September, 2000 (05.09.00)

Date of mailing of the international search report
19 September, 2000 (19.09.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/04711

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ D01F4/00, A41G3/00, 5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ D01F4/00, A41G3/00, 5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 7-97718, A (三菱レイヨン株式会社), 11. 4月. 1995 (11. 04, 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
X	JP, 43-12633, B (日本皮革株式会社), 28. 5月. 1968 (28. 05. 68), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3, 4
A	JP, 5-106106 (倉敷紡績株式会社), 27, 4月. 1993 (27. 04. 93), 全文献 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 05. 09. 00

国際調査報告の発送日 19.09.00

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
中島 庸子
電話番号 03-3581-1101 内線 3473



1
2
3

4
5

6
7
8

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)
[PCT 18 条、PCT 規則 43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P-35314	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/04711	国際出願日 (日.月.年) 13.07.00	優先日 (日.月.年) 14.07.99
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (PCT 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ D01F4/00, A41G3/00, 5/00

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ D01F4/00, A41G3/00, 5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 7-97718, A (三菱レイヨン株式会社), 11. 4月. 1995 (11. 04, 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
X	JP, 43-12633, B (日本皮革株式会社), 28. 5月. 1968 (28. 05. 68), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3, 4
A	JP, 5-106106 (倉敷紡績株式会社), 27. 4月. 1993 (27. 04. 93), 全文 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 05. 09. 00

国際調査報告の発送日 19.09.00

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
中島 庸子



4S 8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3473

特 許 公 報

特許出願公告
昭43-12633
公告 昭43. 5.28
(全3頁)

改良コラーゲン人造繊維の製造法

特 願 昭 39-46634
出 願 日 昭 39.8.13
発 明 者 桜田一郎
京都市左京区北白川東瀬の内町49
同 谷口政勝
京都市左京区北白川小倉町50
同 細野正夫
枚方市香里ヶ丘9のD-10・
508号
同 長南康正
東京都文京区東青柳町30
出 願 人 日本皮革株式会社
東京都足立区千住緑町1の1
代 表 者 伊藤勇二
代 理 人 弁理士 竹田吉郎 外1名

発明の詳細な説明

本発明はコラーゲン人造繊維の性質改善に関するものであり、さらに詳しくは、コラーゲン人造繊維の紡糸にあたりその原液にポリビニルアルコールを添加することにより紡糸原液の濃度を高め、繊維の充実度を増し、その伸度を高め繊維の膠着を防止し得る方法に関する。

コラーゲン人造繊維は在来の蛋白人造繊維に比べて抗張力が非常に大きい。これはコラーゲン分子が溶液中においては棒状を保つまま溶けており、分散度もほとんど均一であるため、このような溶液から再生された繊維の分子配列度が良好であることに起因する。そのために強度も伸度の弾性回復率も大きくなるが、伸度の小さいことはまぬかれないで10%乃至15%前後に過ぎない。

ことにコラーゲン人造繊維はその紡糸に際し繊維間の膠着が起り易く、しかも得られた繊維の横断面は凹凸の多い鋸歯状を示して充実度が低い。このような断面を有している繊維は一般にその触感が悪く腰が弱いものである。

しかるにコラーゲン溶液にポリビニルアルコールを混合して紡糸し、その混合比を固体としてコラーゲン：ポリビニルアルコール95：5乃至40：60とするときは、そのコラーゲン人造繊維

は純コラーゲン人造繊維に比して伸度が上昇し、繊維の膠着性も改善され、繊維の横断面は平滑な円型に近くなり、充実度が增大して来る。即ちその改良効果は第一表に示す通りである（表中の「膠着性」は全繊維数中の膠着繊維の%を示す）。

第 一 表

試 料	繊維度 (de)	強度 (g/de)	伸度 (%)	膠着性 (%)	断 面	
					形状	充実度 (%)
純コラーゲン人造繊維	3.16	3.2	13.9	10-30	鋸歯状 やや扁平な多角形	56.1
75%コラーゲン、25%PVA系	3.18	3.0	19.1	0-10	かなり平滑な楕円形	68.0
50%コラーゲン、50%PVA系	3.20	3.4	20.4	0-5	ほとんど平滑な円形	80.0

なお40%コラーゲン、60%PVA系繊維の場合でも膠着性は0~5%であり、断面形状は相当平滑な楕円形を呈し、充実度は58.4%を示す。

一般にコラーゲン人造繊維は紡糸後これにクロム酸塩処理またはメチロールメラミン処理を施してその耐熱水性を向上させるのであるが、これらの処理は純ポリビニルアルコール繊維に対してはあまり効果がない。特にクロム酸塩処理によつては（少なくとも純コラーゲン繊維に対する耐熱水処理条件（下記）のもとでは）ポリビニルアルコール繊維の熱水収縮温度は全然変化しない。ところがポリビニルアルコールをコラーゲン中に混入した複合繊維の熱水収縮温度は第二表のごとく純コラーゲン繊維におけるとほとんど変りなく向上する。即ち、コラーゲンにポリビニルアルコールを前記の混合比で混入した複合繊維は純コラーゲン繊維におけるとまったく同様な後処理法によりその耐熱水性を向上させ得るわけこれは本法の大きな特徴である。

一般にクロム酸塩処理の欠点は繊維が着色することであるが、ポリビニルアルコールはクロム酸塩と反応しないので、本発明に従いポリビニルアルコールをコラーゲンに混入することにより当然クロム酸塩による着色の程度は軽減せられ、従つて紡糸後の染色が鮮明に行われ得る利点がある。

またコラーゲン溶液の粘度ははなはだ高く、た



たとえば濃度3%でも25℃においてその粘度は100ポアズ前後となるため、原液濃度を3%以上に高めることは難しい。ところがポリビニルアルコールは重合度1000程度の水溶液ではコラーゲン溶液に比べると粘度が遙かに低いので、本発明のごとくこれをコラーゲン溶液に混合することにより全濃度を10%前後にまで高めることが出来る。

次に本発明の改良コラーゲン人造繊維製造法の実施工程の概略について説述する。

まずコラーゲン原液にポリビニルアルコールの水溶液を混合してPHを微酸性に調整し、第1浴として硫酸ソーダの微アルカリ性水溶液中にノズルより吐出せしめて延伸した後、第2浴として硫酸ソーダの中性水溶液に導く。この第2浴は空気浴でもよい。第2浴における第2回の延伸は第1回の延伸の10%前後の延伸を行う。次にフォルマール化を施した後、クロム塩またはメラミン化合物の水溶液で後処理を行って繊維の熱水収縮温度を向上させる。

紡糸条件としては原液は上記の混合比の範囲においてPH1.5~4.5好ましくは2.0~3.0、液温は15~34℃である。原液濃度はポリビニルアルコールの大なる程高く、その範囲は2~10%で最適には3~6%である。紡糸浴は第1浴として10~35%の硫酸ソーダの水溶液を用いるが硫酸ソーダの濃度は好ましくは15~30%、PHは8~13の範囲であるが、PH10~12が最適である。液温は好ましくは25~35℃である。第2浴として中性の硫酸ソーダ水溶液を用いる場合、その濃度は15%前後が好ましい。第2浴の温度は空気浴の場合でも20~35℃が適当である。

紡糸中の延伸率は原液のポリビニルアルコールの混合比に左右されるが全延伸率は180~700%の範囲内であり、好ましくは250~400%である。使用するポリビニルアルコールは重合度600~1500の範囲であり、1000前後のものが最適である。

次に本発明の方法をさらに実施例をもつて具体的に例説するが、使用するコラーゲン原液は2~3%の濃度で、そのpHは約2.8であり、沈殿率は約98%位である。

実施例 1

コラーゲン溶液とポリビニルアルコール(重合度1000)の15%水溶液を混合し、その固体混合比を5.0:5.0になるようにし全濃度を5.5%

とする。塩酸を加えてpHを約2.2とする。このような液温約25℃の混合原液を第1紡糸浴中にノズル(直径0.1mm、1000孔を有する)より吐出せしめ第1紡糸浴は苛性ソーダでpHを10~12に調節した25%硫酸ソーダ溶液であり、この浴中で約500%延伸する。次いで第2浴に入るがこれは中性の液温25℃の15%硫酸ソーダ水溶液であり、ここで約30%の延伸を行う。このようにして得られた繊維はフォルムアルデヒド約1%硫酸ソーダ約15%を含む水溶液に陽イオン活性剤を約0.1%加え、pHを約9に調整し、室温で1時間処理してフォルマール化を行う。次にこの繊維を下記のようなクロム塩水溶液で45℃で2時間処理する。

塩基酸クロム塩(Cr_2O_3 として0.5%溶液)	
Na_2SO_4	3%
アニオン活性剤	0.1%
pH(Na_2CO_3 調整)	4.0
浴比	60倍

以上のクロム塩処理で繊維の熱水収縮温度は96℃に達する。この値は純コラーゲン人造繊維の場合と大差ない(第2表参照)。コラーゲンは染まるがポリビニルアルコールは染まらないような染料で染色(例えばクロム媒染による酸性染料や酸性含金属染料による)した後、この複合系コラーゲン人造繊維は断面を顕微鏡下で観察するも染色の不均一性はまったく認められない。またポリビニルアルコール混入のコラーゲン繊維はクロム処理によつてはその中のポリビニルアルコールはほとんどクロム塩の着色がないためコラーゲンのみの繊維に比べて著しく鮮明な染色が可能になる。

このようにポリビニルアルコールをコラーゲン原液に添加することによつて繊維の伸度は著しく向上し(第1表参照)、その断面は円形に近くなり、充実度も約80まで上昇して腰も強く、風合も良好となる上に紡糸浴中での繊維の膠着性も著しく改善される。

第2表(熱水収縮温度)

	クロム塩で 処理したもの	メチロールメラミンで 処理したもの
純コラーゲン繊維	99℃	96℃
75%コラーゲン、 25%PVA系	96℃	94℃
50%コラーゲン、 50%PVA系	96℃	95℃
40%コラーゲン、 60%PVA系	95℃	95℃

実施例 2

実施例1と同様に混合比をまったく同じく、また第1紡糸浴での操作も同じ条件で行い、第2浴は空気浴とし、その温度は約25℃として約30%延伸を行い、その他は実施例1とまったく同じ方法でフォルマル化を行い、後処理法としてトリメチロールメラミン10%水溶液にアニオン活性剤0.1%を添加し、酒石酸でpHを6.5に調整して浸漬し、絞り率約120%に絞つて30℃で30分、さらに65℃で2~3時間熱処理する。このようなメラミン処理によつてもポリビニルアルコールの添加による熱水収縮温度の低下はほとんど見られない。(第2表参照)

実施例 3

前述のコラーゲン溶液と15%ポリビニルアルコール水溶液を固体比で75:25の割合で混合し、その濃度を4%になるようにしpHを2.2に調整した原液を用い、実施例1と同組成の25℃の第1浴中に吐出せしめ、約250%の延伸を行つて第2浴に入らせる。第2浴は硫酸ソーダの約15%の中性水溶液で25℃で約25%延伸を行う。この繊維をフォルムアルデヒド約1.0%、硫酸ソーダ約15%を含む水溶液中に陽イオン活性剤を約0.1%加えてpHを9.0に調整し、室温で2時間浸漬してフォルマル化を行う。次に実施例1と同様に塩基性クロム塩処理を行う。このようにコラーゲン溶液に固体混合比75:25になるようにポリビニルアルコールを加えてもコラーゲン繊維の熱水収縮温度の低下は見られず、しかも伸度は上昇し、紡糸浴中の膠着性も改良されて風合も良好となり、また純コラーゲン人造繊維のクロム塩処理せるものに比し染色の鮮明度が増進することがわかる。

実施例 4

実施例3と同じ混合比のコラーゲン・ポリビニルアルコール系繊維の紡糸において、第2浴を硫酸ソーダ水溶液中で行わず25℃の空气中にて20%延伸した繊維をフォルマリン約0.1%、硫酸ソーダ約15%の溶液に陽イオン活性剤約0.1%を添加しpHを9に調整して2時間浸漬処理して洗浄、乾燥する。実施例2と同じ方法でトリメチロールメラミン水溶液に浸漬して120%の絞り率で絞り、30℃で30分、次いで45℃で1時間、さらに65℃で2~3時間処理する。75:25の混合比のコラーゲン・ポリビニルアルコール系繊維でもそのメラミン処理によつて熱水収縮温度はほとんど低下せず伸度の上昇と繊維の断面の

平滑化によつて充実度と風合の改善が行われる。

実施例 5

コラーゲン溶液とポリビニルアルコールの15%水溶液をその固体混合比が40:60になるように混合し、全体の濃度を7%とする。塩酸を加えてpHを約2.6に調整する。直径0.09mmの2000孔のノズルより第1紡糸浴中に吐出させる。第1紡糸浴は32℃の30%硫酸ソーダ水溶液で苛性ソーダでpHを約12に調整しこの浴での延伸は650%とする。次いで直ちに第2浴に入らせる。これは16%の硫酸ソーダ中性水溶液で0.3%のシリコン油エマルジョンを加え25℃とし、約50%延伸を行う。次いで15%の硫酸ソーダ1%のフォルムアルデヒド水溶液にカチオン活性剤0.3%を加えた室温の液で5時間フォルマル化を行う。洗浄した後塩基性クロム塩(Cr_2O_3 として1%)の水溶液にアニオン活性剤0.1%を添加し、pHを炭酸ソーダを加えて4.0に調整し30℃で5時間浸漬処理する。このような混合比のコラーゲン・ポリビニルアルコール複合系繊維においても熱水収縮温度は大した変化を示さない(第2表参照)。しかも鮮明な染色と良好な伸度を示し断面は円滑で紡糸時の膠着性も著しく改善せられることが認められる。

実施例 6

実施例5と同じくコラーゲンとポリビニルアルコールの固体混合比40~60の紡糸原液より実施例5とまったく同じ方法で紡糸し、フォルマル化した後の複合系繊維についてメラミン化合物による後処理を施す。即ちトリメチロールメラミン10%水溶液にアニオン活性剤0.1%を添加し酒石酸でpHを6.5に調整したものに繊維を浸漬し絞り率を120%になるように絞り30℃で30分、次いで65℃で2~3時間処理する。上述の実施例と同じくその熱水収縮温度はほとんど低下しないで好ましい伸度と断面の円形化が認められる。

特許請求の範囲

1 コラーゲン溶液にポリビニルアルコールを95:5乃至40:60の割合に混入して紡糸することを特徴とするコラーゲン再成繊維の低伸度、クロム処理による青色化ならびに原液濃度限界を改良するコラーゲン繊維の製造法。

引用文献

- 特 公 昭29-5314
特 公 昭32-9514

(54) FIBER OF POLYMER COMBINED WITH ANIMAL PROTEIN

(11) 5-106106 (A) (43) 27.4.1993 (19) JP
(21) Appl. No. 3-267523 (22) 16.10.1991
(71) KURABO IND LTD (72) TARUMI IKEDA(4)
(51) Int. Cl.⁵. D01F4/00, D01F6/38

PURPOSE: To provide the subject fibers useful as a substitute for animal hair fibers and capable of effectively reutilizing animal hair fiber wastes having been wasted, etc., by spinning the polymer product of a vinylic monomer with the dissolved protein of the animal hair and subsequently drawing the spun fibers.

CONSTITUTION: The polymer product of a vinylic monomer with a protein obtained by dissolving animal hair is spun and subsequently drawn to provide the objective fibers. The vinylic monomer and the protein are polymerized preferably in an aqueous solution of zinc chloride. The protein is obtained preferably e.g. by a method comprising oxidatively decomposing the animal hair with a high concentration aqueous solution of hydrogen peroxide in a weakly acidic liquid medium such as water having a pH controlled with ammonia, and subsequently mixing the dissolved animal hair with an organic acid to deposit the dissolved product of the animal hair. 70-80% of all vinylic monomers comprises preferably acrylonitrile.

(54) HIGH PERFORMANCE POLYVINYL ALCOHOL FIBER AND ITS PRODUCTION

(11) 5-106109 (A) (43) 27.4.1993 (19) JP
(21) Appl. No. 3-292326 (22) 11.10.1991
(71) KURARAY CO LTD (72) HIROFUMI SANO(2)
(51) Int. Cl.⁵. D01F6/14

PURPOSE: To obtain the subject fiber excellent in hot moisture resistance, autoclave resistance and rubber fatigue resistance and having high strength and elastic modulus by adding a decomposition inhibitor to a non-drawn spun raw fiber comprising a PVA polymer having a high polymerization degree.

CONSTITUTION: When a PVA polymer having a viscosity-average polymerization degree of ≥ 6000 is dissolved in a solvent such as glycerol and subsequently spun by a conventional method, 0.01-2wt.% of a decomposition inhibitor is added to the obtained spinning raw fibers. The raw fibers are drawn in the total draw ratio of ≥ 18 times under dry heat of $\geq 240^{\circ}\text{C}$, and subsequently subjected to an acetal treatment in an acetal degree of 2-20mol.% to afford the objective fibers having a single fiber strength of $\geq 18\text{g/d}$, a single elastic modulus of $\geq 450\text{g/d}$, and a hot water-fusing temperature of $\geq 150^{\circ}\text{C}$. Examples of the decomposition-inhibitor include N,N'-hexamethylene bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamide). For the acetal treatment, formalin, benzaldehyde, etc., are preferably used.

(54) ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER HOLLOW FIBER AND ITS PRODUCTION

(11) 5-106111 (A) (43) 27.4.1993 (19) JP
(21) Appl. No. 3-294835 (22) 16.10.1991
(71) KURARAY CO LTD(1) (72) SEIJI HIRAKAWA(2)
(51) Int. Cl.⁵. D01F6/34, D01D5/24, D01F8/10, D01F8/14, D06M11/38// D06M101/32

PURPOSE: To obtain the subject fiber excellent in water absorbability, heat insulating property and flexibility and useful for clothes, etc., by treating conjugated fibers containing ethylene-vinyl chloride copolymer and a polyester polymer as the sheath component and the core component, respectively, with an alkali to remove the polyester polymer.

CONSTITUTION: Sheath-core type conjugated fibers containing ethylene-vinyl alcohol copolymer and a polyester polymer as the sheath component and the core component, respectively, sea-island type conjugated fibers containing the ethylene-vinyl alcohol copolymer and the polyester polymer as the sea component and the island component, respectively, or fibers or a fiber product containing at least one of these kinds of the conjugated fibers as a constituent are treated with an alkali for the removal of the core component or island component of the polyester polymer in the conjugated fibers to provide the objective fibers or fiber product having a hollow ratio of $\geq 30\%$ in the cross section of each fiber and having a single filament fineness of $\leq 3\text{d}$.



